

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-173676

(43)Date of publication of application : 21.06.2002

(51)Int.Cl.

C09K 11/56  
C09K 11/00  
C09K 11/08  
H05B 33/14  
H05B 33/22  
H05B 33/28

(21)Application number : 2000-372879

(71)Applicant : TOSHIBA CORP  
TOSHIBA ELECTRONIC  
ENGINEERING CORP

(22)Date of filing : 07.12.2000

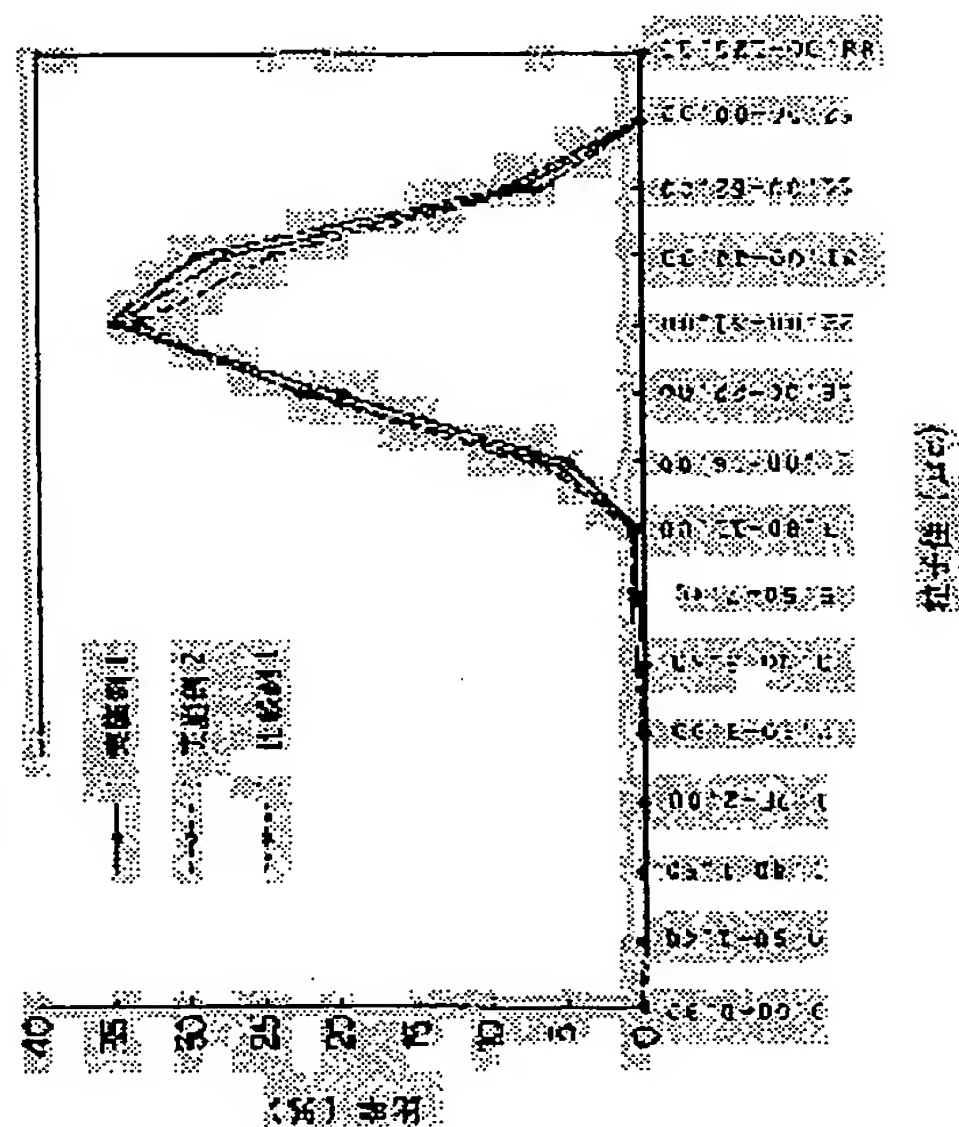
(72)Inventor : TAKEHARA TOSHIBUMI  
OIKAWA MITSUHIRO  
ISHII TSUTOMU

(54) ELECTRIC FIELD LUMINESCENT PHOSPHOR HAVING LONG LIFE AND ELECTRIC FIELD LUMINESCENT ELEMENT USING THE SAME

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve life characteristics of an electric field luminescent phosphor having a long life comprising zinc sulfide as a parent body when used in an electric field luminescent element and to actualize a long life of the electric field luminescent element by using such an electric field luminescent phosphor having a long life.

**SOLUTION:** In this electric field luminescent phosphor having phosphor powder comprising zinc sulfide as a parent body thereof, the phosphor powder has a particle size distribution of  $\leq 0.7\%$  component having  $\geq 3.9 \mu\text{m}$  and  $< 7.8 \mu\text{m}$  particle diameter. The powder has an average particle diameter represented by 50% D in a range of  $\geq 18 \mu\text{m}$  and  $\leq 30 \mu\text{m}$ . The electric field luminescent element has a luminescent layer containing such an electric field luminescent phosphor having a long life. A transparent electrode layer is integrally and opposingly arranged on one principal plane of the luminescent layer and a back electrode layer is integrally arranged through a reflecting insulation layer on the other principal plane.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

Best Available Copy

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-173676

(P2002-173676A)

(43) 公開日 平成14年6月21日 (2002.6.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 9 K 11/56	C P C	C 0 9 K 11/56	C P C 3 K 0 0 7
11/00		11/00	F 4 H 0 0 1
11/08		11/08	A
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	Z
33/22		33/22	Z

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-372879 (P2000-372879)

(22) 出願日 平成12年12月7日 (2000.12.7)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(71) 出願人 000221339

東芝電子エンジニアリング株式会社

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地

(72) 発明者 竹原 俊文

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 東

芝電子エンジニアリング株式会社内

(74) 代理人 100077849

弁理士 須山 佐一

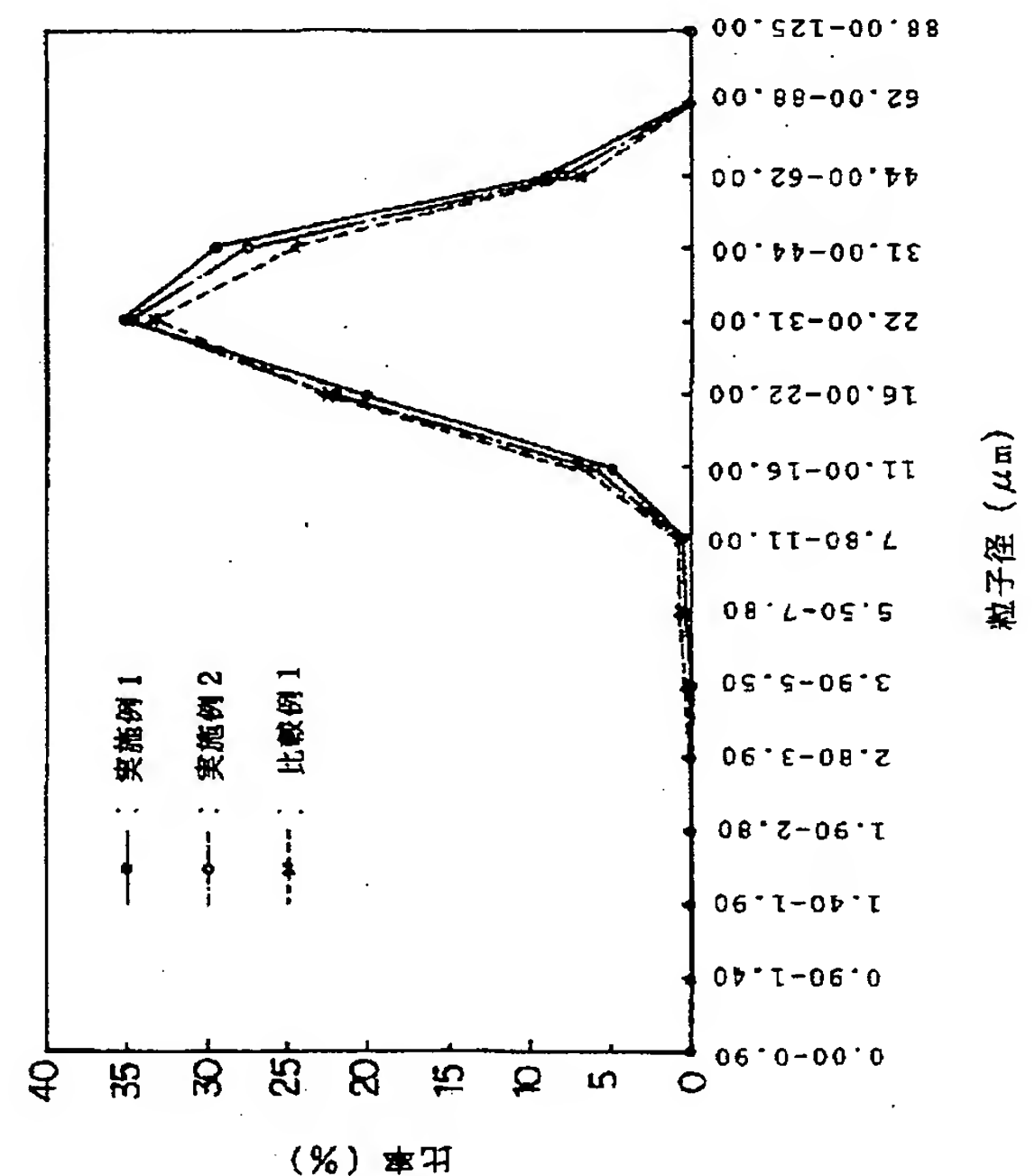
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高寿命電場発光蛍光体およびそれを用いた電場発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 硫化亜鉛を母体とする電場発光蛍光体において、電場発光素子に用いた際の寿命特性を向上させる。そのような高寿命電場発光蛍光体を用いることによつて、電場発光素子の長寿命化を実現する。

【解決手段】 硫化亜鉛を蛍光体母体とする蛍光体粉体を具備する電場発光蛍光体において、蛍光体粉体は粒子径 $3.9\mu\text{m}$ 以上 $7.8\mu\text{m}$ 未満の成分が $0.7\%$ 以下の粒度分布を有する。さらに、蛍光体粉体は $50\%$  D値で表される平均粒子径が $18\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下の範囲とされている。電場発光素子は、このような高寿命電場発光蛍光体を含む発光層を有している。発光層の一方の主面には透明電極層が一体的に対向配置され、他方の主面には反射絶縁層を介して背面電極層が一体的に配置される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 硫化亜鉛を蛍光体母体とする蛍光体粉体を具備する電場発光蛍光体において、  
前記蛍光体粉体は粒子径 $3.9\mu\text{m}$ 以上 $7.8\mu\text{m}$ 未満の成分が0.7%以下の粒度分布を有することを特徴とする高寿命電場発光蛍光体。

【請求項2】 請求項1記載の高寿命電場発光蛍光体において、  
前記蛍光体粉体は、さらに粒子径 $3.9\mu\text{m}$ 以上 $5.5\mu\text{m}$ 未満の成分が0.2%以下の粒度分布を有することを特徴とする高寿命電場発光蛍光体。

【請求項3】 請求項1または請求項2記載の高寿命電場発光蛍光体において、  
前記蛍光体粉体は50%D値で表される平均粒子径が $18\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする高寿命電場発光蛍光体。

【請求項4】 請求項1ないし請求項3のいずれか1項記載の高寿命電場発光蛍光体において、  
前記電場発光蛍光体は、前記蛍光体母体としての硫化亜鉛に、付活剤として銅およびマンガンから選ばれる少なくとも1種を含有させた組成を有することを特徴とする高寿命電場発光蛍光体。

【請求項5】 請求項4記載の高寿命電場発光蛍光体において、  
前記電場発光蛍光体は、融剤として用いた塩素、臭素およびヨウ素から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする高寿命電場発光蛍光体。

【請求項6】 請求項4記載の高寿命電場発光蛍光体において、  
前記電場発光蛍光体は青色ないし青緑色発光の $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 蛍光体からなることを特徴とする高寿命電場発光蛍光体。

【請求項7】 請求項4記載の高寿命電場発光蛍光体において、  
前記電場発光蛍光体は橙色発光の $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Mn}$ 蛍光体からなることを特徴とする高寿命電場発光蛍光体。

【請求項8】 請求項1ないし請求項7のいずれか1項記載の高寿命電場発光蛍光体を含む発光層を具備することを特徴とする電場発光素子。

【請求項9】 請求項8記載の電場発光素子において、  
前記発光層の一方の主面に沿って反射絶縁層を介して一体的に配置された背面電極層と、前記発光層の他方の主面に沿って一体的に対向配置された透明電極層とを具備することを特徴とする電場発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は高寿命電場発光蛍光体とそれを用いた電場発光素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 電場発光素子は、誘電体中に電場発光

光体を分散させた発光層の両側に電極を配置し、その少なくとも一方を透明電極とした構造を有しており、これら電極間に交流電圧を印加することにより発光させる素子である。このような電場発光素子の主な用途としては、各種ディスプレイデバイスのバックライトが挙げられ、さらに電場発光素子自体でディスプレイデバイスを構成することも行われている。

【0003】 電場発光素子に用いられる電場発光蛍光体としては、硫化亜鉛を母体とし、これに付活剤として銅やマンガン、さらに共付活剤として塩素や臭素を含有させたものが一般的である。硫化亜鉛に付活剤として銅を含有させた蛍光体( $\text{ZnS}:\text{Cu}$ など)は、青色ないし青緑色発光の電場発光蛍光体として用いられている。また、硫化亜鉛に付活剤としてマンガンを含む蛍光体( $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Mn}$ など)は、橙色発光の電場発光蛍光体として用いられている。

【0004】 青色ないし青緑色発光の電場発光蛍光体は、その発光色を直接利用して、例えば携帯電話の表示部のバックライトとして用いられ、また赤色染料を添加して白色発光の発光装置(ELパネル)などとして用いられ、携帯電話や携帯型情報端末などの普及に伴って、その使用用途は拡大している。また、橙色発光の電場発光蛍光体は車載用のディスプレイデバイスなどに使用されている。

【0005】 ところで、従来の硫化亜鉛系の電場発光蛍光体を用いた発光素子は、寿命特性が他の発光素子に比べて劣り、例えばディスプレイデバイスに求められる要求特性を必ずしも満足しているとはいえない。このようなことから、硫化亜鉛系の電場発光蛍光体の寿命特性などを改善するための手法が種々提案されている。例えば、特開昭57-145174号公報には、上述したような付活剤や共付活剤の添加量を最適化することによって、硫化亜鉛系電場発光蛍光体の効率や寿命を向上させる方法が記載されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上述したように、硫化亜鉛系電場発光蛍光体の寿命特性を向上させるための手法が種々提案されているが、従来の手法では現状の寿命に対する要求レベルを満足させることができなくなりつつある。特に、最近のディスプレイデバイスには、明るさや寿命をさらに向上させることが求められていることから、それに用いられる電場発光蛍光体の寿命特性をより一層高めることが課題とされている。

【0007】 本発明はこのような課題に対処するためになされたもので、硫化亜鉛を母体とする蛍光体の電場発光用途における寿命特性を向上させた高寿命電場発光蛍光体を提供することを目的としており、さらにそのような高寿命電場発光蛍光体を用いることによって、長寿命化を達成した電場発光素子を提供することを目的としている。



## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の高寿命電場発光蛍光体は、請求項1に記載したように、硫化亜鉛を蛍光体母体とする蛍光体粉体を具備する電場発光蛍光体において、前記蛍光体粉体は粒子径 $3.9\mu\text{m}$ 以上 $7.8\mu\text{m}$ 未満の成分が0.7%以下の粒度分布を有することを特徴としている。本発明の高寿命電場発光蛍光体は、さらに請求項2に記載したように、蛍光体粉体の粒度分布において粒子径 $3.9\mu\text{m}$ 以上 $5.5\mu\text{m}$ 未満の成分が0.2%以下であることを特徴としている。

【0009】本発明の高寿命電場発光蛍光体は、粒子径が $3.9\mu\text{m}$ 以上 $7.8\mu\text{m}$ 未満という微細な蛍光体粒子の比率を低減したものである。このような微粒子成分が特に電場発光素子の寿命特性に悪影響を及ぼすことから、本発明では蛍光体粉体に例えば分級操作を施すことによって、粒子径が $3.9\mu\text{m}$ 以上 $7.8\mu\text{m}$ 未満という微粒子成分の比率を低減している。これによって、そのような電場発光蛍光体を用いて構成した電場発光素子の長寿命化を実現することが可能になる。

【0010】本発明の高寿命電場発光蛍光体においては、上述したように微粒子成分を低減することで寿命特性を改善しているが、さらに請求項3に記載したように、50%D値で表される平均粒子径については $18\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。このような平均粒子径を有する場合に、寿命特性をより一層高めることができると共に、輝度特性の向上を図ることもできる。

【0011】また、本発明の高寿命電場発光蛍光体の具体的な構成としては、請求項4に記載したように、蛍光体母体としての硫化亜鉛に、付活剤として銅およびマンガから選ばれる少なくとも1種を含有させた組成を有するものが挙げられる。なお、本発明の電場発光蛍光体は、融剤として用いた塩素、臭素およびヨウ素から選ばれる少なくとも1種の微量元素を含んでいてもよい。

【0012】本発明の電場発光素子は上記した本発明の高寿命電場発光蛍光体を用いたものであり、請求項8に記載したように、本発明の高寿命電場発光蛍光体を含む発光層を具備することを特徴としている。このような電場発光素子の具体的な構成としては、請求項9に記載したように、発光層の一方の主面に沿って反射絶縁層を介して一体的に配置された背面電極層と、発光層の他方の主面に沿って一体的に対向配置された透明電極層とを具備する構成が挙げられる。

## 【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0014】本発明の高寿命電場発光蛍光体は、硫化亜鉛を蛍光体母体とし、これに付活剤として銅およびマンガから選ばれる少なくとも1種を含有させた組成を有するものである。なお、本発明の電場発光蛍光体は、融剤として用いた塩素、臭素およびヨウ素から選ばれる少

なくとも1種を含んでいてもよい。

【0015】上記した硫化亜鉛を母体とする電場発光蛍光体は、銅およびマンガから選ばれる付活剤の種類により発光色が制御される。すなわち、銅を付活剤として含有させた硫化亜鉛系蛍光体、例えば $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 蛍光体は、青色ないし青緑色発光の電場発光蛍光体として使用される。この際、銅は硫化亜鉛からなる蛍光体母体に対して0.001~0.1質量%の範囲で含有させることが好ましい。なお、塩素、臭素、ヨウ素などの含有量は0.1質量%以下とすることが好ましく、さらには0.001~0.1質量%の範囲とすることがより好ましい。上記したような量の付活剤を硫化亜鉛に含有させることによって、発光効率や発光色度に優れた青色ないし青緑色発光の電場発光蛍光体が得られる。

【0016】また、銅およびマンガを付活剤として含有させた硫化亜鉛系蛍光体、例えば $\text{ZnS}:\text{Cu}$ ,  $\text{Mn}$ 蛍光体は、橙色発光の電場発光蛍光体として使用される。この際、銅およびマンガは硫化亜鉛からなる蛍光体母体に対し合計量で0.001~0.1質量%の範囲で含有させることが好ましい。なお、塩素、臭素、ヨウ素などの含有量は0.1質量%以下とすることが好ましく、さらには0.001~0.1質量%の範囲とすることがより好ましい。上記したような量の付活剤を硫化亜鉛に含有させることによって、発光効率や発光色度に優れた橙色発光の電場発光蛍光体が得られる。

【0017】本発明の高寿命電場発光蛍光体は、上述したような硫化亜鉛系蛍光体粉体の粒度分布を、粒子径が $3.9\mu\text{m}$ 以上 $7.8\mu\text{m}$ 未満の成分の累積体積比が0.7%以下となるようにしている。すなわち、粒子径が $3.9\mu\text{m}$ 以上 $7.8\mu\text{m}$ 未満の蛍光体粒子（微粒子成分）は、特に電場発光素子の寿命特性に悪影響を及ぼすことから、本発明ではそのような微粒子成分の比率を0.7%以下としている。

【0018】例えば、電場発光蛍光体を用いて電場発光素子を構成した場合、蛍光体の微粒子成分は印加される交流電場により熱を持ちやすく、この熱によるダメージにより早期に特性が劣化しやすい。従って、このような微粒子成分（粒子径が $3.9\mu\text{m}$ 以上 $7.8\mu\text{m}$ 未満の成分）の比率を0.7%以下とすることによって、それを用いて構成した電場発光素子の寿命特性の向上を図ることが可能となる。

【0019】上述した粒子径が $3.9\mu\text{m}$ 以上 $7.8\mu\text{m}$ 未満の蛍光体粒子成分の比率は0.6%以下とすることがより好ましく、さらに好ましくは0.5%以下である。また、このような微粒子成分のうち、特に粒子径が $3.9\mu\text{m}$ 以上 $5.5\mu\text{m}$ 未満の成分の比率を0.2%以下とすることが好ましい。粒子径が $3.9\mu\text{m}$ 以上 $5.5\mu\text{m}$ 未満の成分の比率は0.1%以下とすることがより好ましく、さらに好ましくは実質的に0%とすることである。上記したような条件を満足させることによって、電場発光蛍光体の寿命特性をよ

り一層向上させることができる。なお、粒子径が $3.9\mu\text{m}$ 未満の蛍光体粒子成分については、同様な理由から実質的に含まないことが好ましい。

【0020】本発明の電場発光蛍光体は上述したように、特に寿命低下原因となっている微粒子成分を低減することで、電場発光素子の長寿命化を図ったものであり、例えば平均粒子径などは特に限定されるものではないが、寿命特性のより一層の改善や輝度特性の向上などを図る上で、50%D値で表される平均粒子径を $18\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。ここで、50%D値とは粒度分布において累積体積が50%となったときの粒子径を示すものである。

【0021】電場発光蛍光体の50%D値（平均粒子径）が $30\mu\text{m}$ を超えると、輝度の低下が著しくなるおそれがある。一方、50%D値（平均粒子径）が $18\mu\text{m}$ 未満になると寿命特性が低下するおそれがあり、微粒子成分を低減したことによる高寿命化効果が損なわれることになる。電場発光蛍光体の50%D値（平均粒子径）は、より一層の長寿命化を図る際には $25\sim 30\mu\text{m}$ の範囲とすることが好ましく、また微粒子成分の低減による高寿命化効果を得た上で、輝度特性を高めるためには $18\sim 27\mu\text{m}$ の範囲とすることが好ましい。

【0022】なお、本発明においては、粒子にレーザ光を当てたときに起こる光の散乱現象を利用した、LEEDS & NORTHRUP社製のマイクロトラックII粒度分析計を用いて、蛍光体粉末の粒度分布を測定し、この粒度分布に基づいて粒子径が $3.9\mu\text{m}$ 以上 $7.8\mu\text{m}$ 未満の蛍光体粒子成分などの比率、さらに50%D値で表される平均粒子径を求めるものとする。

【0023】本発明の高寿命電場発光蛍光体は、例えば以下に示す方法により作製される。すなわち、まず粒子径が $1\sim 3\mu\text{m}$ 程度の硫化亜鉛粉末に所定量の純水を加えてスラリー状とし、これに所定量の硫酸銅や炭酸マンガンの付活剤原料を添加して混合する。このようなスラリーを乾燥した後、塩化マグネシウム、塩化バリウム、塩化ナトリウムなどの結晶成長剤を添加し、さらに十分に混合する。結晶成長剤（融剤）として塩化物を用いた場合には、微量の塩素を含む電場発光蛍光体を得られる。臭素やヨウ素を含有させる場合には、結晶成長剤（融剤）として臭化物やヨウ化物を使用すればよい。

【0024】次に、上記した混合物を石英るつぼに充填し、空気中にて $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ の温度で $3\sim 8$ 時間焼成する。この焼成物を必要に応じて洗浄し、酸化亜鉛を数%混合した後、石英るつぼを用いて空気中にて $600\sim 800^\circ\text{C}$ × $1\sim 2$ 時間の条件で焼成する。この焼成物を純水中に分散し、数回洗浄する。さらに、塩酸洗浄や純水による中和洗浄を必要に応じて行った後、ろ過、乾燥することによって、硫化亜鉛系電場発光蛍光体を作製する。このような電場発光蛍光体粉末に対して分級操作を施し、粒子径が $7.8\mu\text{m}$ 未満の成分を除去することによって、本発明

の高寿命電場発光蛍光体を得られる。

【0025】蛍光体粉末に対する分級操作は、例えば湿式分級、サイクロン分級、篩い分けなどにより実施される。例えば、焼成並びに洗浄、乾燥などを行って得た電場発光蛍光体粉末を325メッシュの篩で篩い分けし、さらにこの325メッシュの篩を通過した粉末を635メッシュの篩で再篩いする。この635メッシュの篩の上部に残留した蛍光体粉末を利用することによって、粒子径が $7.8\mu\text{m}$ 未満の成分が除去された電場発光蛍光体、すなわち粒子径が $3.9\mu\text{m}$ 以上 $7.8\mu\text{m}$ 未満の微粒子成分の比率を0.7%以下とした電場発光蛍光体を得ることができる。

【0026】本発明の高寿命電場発光蛍光体は、例えば図1に示すような電場発光素子1の発光層2に用いられる。図1に示す電場発光素子1は、上述した本発明の高寿命電場発光蛍光体粉末を例えばシアノエチルセルロースのような高誘電率を有する有機高分子バインダ（有機誘電体）中に分散含有させた発光層2を有している。

【0027】発光層2の一方の主面上には、例えばTiO<sub>2</sub>やBaTiO<sub>3</sub>などの高反射性無機酸化物粉末を、シアノエチルセルロースなどの高誘電率を有する有機高分子バインダ中に分散含有させた反射絶縁層3が積層形成されている。A1箔のような金属箔や金属膜からなる背面電極層4は、反射絶縁層3を介して、発光層2の一方の主面上に一体的に配置されている。

【0028】発光層2の他方の主面上には、ポリエステル（PET）フィルムのような透明絶縁フィルム上にITO膜などを被着形成した透明電極層（透明電極シート）5が一体的に配置されている。透明電極シート5は、電極膜（ITO膜）が発光層2と対向するように配置されている。

【0029】これら透明電極層5、発光層2、反射絶縁層3および背面電極層4を例えば熱圧着することによって、電場発光素子1が構成されている。なお、図示を省略したが、背面電極層4および透明電極層5からはそれぞれ電極が引き出されており、これら電極から発光層2に交流電圧が印加される。

【0030】上述した積層体（熱圧着体）からなる電場発光素子1は、透明なパッケージングフィルム6で覆われている。パッケージングフィルム6には、例えば水湿透過率が小さいポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）フィルムのような防湿フィルムが用いられる。透明電極層3側には必要に応じて、6-ナイロンフィルムなどの吸湿性フィルム7が配置される。そして、これらパッケージングフィルム6のはみだし部を熱圧着して電場発光素子1を封止することによって、電場発光パネル（ELパネル）が構成される。

【0031】このような電場発光素子1およびそれを用いたELパネルによれば、発光層2中の電場発光蛍光体粉末、すなわち硫化亜鉛系の青色ないし青緑色発光の電場発光蛍光体、または橙色発光の電場発光蛍光体が寿命



特性に優れることから、長寿命化を実現することが可能となる。

【0032】さらに、電場発光素子およびそれを用いたELパネルを作製するにあたって、PCTFEフィルムのような防湿フィルムを使用せずに、電場発光蛍光体粒子の個々の表面に対して防湿処理を行うようにしてもよい。本発明は金属酸化物や金属窒化物、あるいは樹脂などによる防湿処理を施した電場発光蛍光体に対しても適用可能である。すなわち、本発明の電場発光蛍光体は、アルミナ、シリカ、チタニアなどから選ばれる少なくとも1種からなる保護膜（防湿膜）を有していてもよい。このような構成においても長寿命化を達成することができる。

【0033】図2は、蛍光体粒子表面に上記したような保護膜を形成した電場発光蛍光体を用いた電場発光素子11を示している。図2に示す電場発光素子11は、個々の粒子が保護膜で覆われた本発明の高寿命電場発光蛍光体を有機高分子バインダ中に分散含有させた発光層12を有している。保護膜で覆われた電場発光蛍光体粒子は、それ自体で防湿性を有しているため、吸湿フィルムや防湿フィルムを用いることなく、電場発光蛍光体の水分による発光特性の低下を防ぐことができる。

【0034】図1に示した電場発光素子1と同様に、発光層12の一方の主面上には、反射絶縁層13を介して背面電極層14が一体的に積層されている。発光層12の他方の主面上には、透明電極層（透明電極シート）15が一体的に積層されている。背面電極層14は金属粉末やカーボン粉末などをバインダと共に混合してスラリー状とし、このスラリーを例えばスクリーン印刷することによって形成してもよい。背面電極層14のさらに裏面側には、必要に応じて、発光素子の背面側の絶縁性を確保する背面絶縁層（図示せず）が積層形成される。

#### 【0035】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例およびその評価結果について述べる。

#### 【0036】比較例1

まず、粒子径が約1~3 $\mu$ mの硫化亜鉛粉末100gに1L（リットル）の純水を加えてスラリー状とし、これに硫酸銅（5水和物）0.25gと塩化マグネシウム40g、塩化バリウム40g、塩化ナトリウム20gを結晶成長剤（融剤）として添加し、十分に混合した。

【0037】次に、上記したスラリー状混合物を乾燥させた後、石英るつぽに充填し、空気中にて1150℃の温度で4時間焼成した。この焼成物に洗浄、乾燥処理を施した後、酸化亜鉛を焼成物300gに対して15g混合し、この混合物を石英るつぽに充填して、空気中にて750℃の温度で1.5時間焼成した。この焼成物を純水中に分散して3回洗浄した。さらに、pH=1.5の条件での塩酸洗浄および純水による中和洗浄を行い、ろ過、乾燥した後、325メッシュの篩で篩い分けして電場発光蛍光体（ZnS：Cu）

u）を得た。なお、このZnS：Cu蛍光体には融剤として用いた塩素が微量含まれる。

【0038】上記した硫化亜鉛系電場発光蛍光体の粒度分布をLEEDS & NORTHRUP社製のマイクロトラックII粒度分析計を用いて測定した。その結果を表1および図3に示す。この粒度分布から粒子径3.9 $\mu$ m以上7.8 $\mu$ m未満の成分の比率を求めたところ、その累積体積比率は0.8%であった。また、粒度分布から50%D値を求めたところ、50%D値は26.0 $\mu$ mであった。このようにして得た電場発光蛍光体（ZnS：Cu）を、後述する特性評価に供した。

#### 【0039】実施例1

比較例1と同様にして、まず50%D値が26.0 $\mu$ mの電場発光蛍光体（ZnS：Cu）を作製した。この蛍光体粉末を635メッシュの篩で再篩いし、この635メッシュの篩の上部に残った蛍光体粉末を、本発明の電場発光蛍光体（ZnS：Cu）として得た。このZnS：Cu蛍光体の粒度分布を比較例1と同様にして測定した。その結果を表1および図3に示す。

【0040】上記した粒度分布から粒子径3.9 $\mu$ m以上7.8 $\mu$ m未満の成分の比率を求めたところ、その累積体積比率は0.5%であった。また、粒度分布から50%D値を求めたところ、50%D値は28.2 $\mu$ mであった。このようにして得たZnS：Cu蛍光体を、後述する特性評価に供した。

#### 【0041】実施例2

比較例1と同様にして、まず50%D値が26.0 $\mu$ mの電場発光蛍光体（ZnS：Cu）を作製した。この蛍光体粉末を635メッシュの篩で再篩いし、この635メッシュの篩の上部に残った蛍光体粉末を、本発明の電場発光蛍光体（ZnS：Cu）として得た。このZnS：Cu蛍光体の粒度分布を比較例1と同様にして測定した。その結果を表1および図3に示す。

【0042】上記した粒度分布から粒子径3.9 $\mu$ m以上7.8 $\mu$ m未満の成分の比率を求めたところ、その累積体積比率は0.4%であった。また、粒度分布から50%D値を求めたところ、50%D値は27.3 $\mu$ mであった。このようにして得たZnS：Cu蛍光体を、後述する特性評価に供した。

#### 【0043】実施例3~6

比較例1と同様にして作製した電場発光蛍光体（ZnS：Cu）を325メッシュで篩い分けした後、これら各蛍光体粉末を635メッシュの篩で再篩いし、これら635メッシュの篩の上部に残った蛍光体粉末を、それぞれ本発明の電場発光蛍光体（ZnS：Cu）として得た。このようにして得た各ZnS：Cu蛍光体の粒度分布を比較例1と同様にして測定した。その結果を表1に示す。また、各ZnS：Cu蛍光体を下記に示す特性評価に供した。

【0044】上記した実施例1~6および比較例1によ

る各ZnS:Cu蛍光体を用いて電場発光素子を作製し、その輝度および寿命特性を測定した。すなわち、各蛍光体粉末とエポキシ樹脂系バインダとを体積比が7:3となるように混合し、これを透明電極シート上に塗布して発光層を形成し、さらに反射絶縁層と背面電極層を形成することによって、電場発光素子をそれぞれ作製した。これら各電場発光素子を100V、400Hzの条件で動作 \*

\*させ、輝度が初期輝度の1/2になった時点を寿命時間として評価した。なお、電場発光素子の輝度測定環境は、温度20℃、湿度60%の雰囲気とした。これらの値を表1に併せて示す。

【0045】

【表1】

粒子径範囲 ( $\mu\text{m}$ )	比率(%)						
	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
0.00-0.90	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.90-1.40	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1.40-1.90	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1.90-2.80	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2.80-3.90	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3.90-5.50	0.3	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.2
5.50-7.80	0.5	0.5	0.5	0.3	0.6	0.7	0.5
7.80-11.00	0.7	0.6	0.6	0.5	0.7	0.9	0.7
11.00-16.00	8.9	5.1	6.7	6.3	6.5	6.4	6.0
16.00-22.00	24.7	20.1	22.0	21.3	21.3	22.3	23.1
22.00-31.00	33.4	34.9	34.3	33.5	34.9	34.7	34.5
31.00-44.00	24.6	29.6	27.5	29.8	27.9	27.2	27.1
44.00-62.00	6.9	9.2	8.3	8.1	8.1	8.3	7.9
62.00-88.00	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
88.00-125.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
50%D値( $\mu\text{m}$ )	26.0	28.2	27.3	27.9	27.6	27.7	27.7
素子寿命時間 (hr)	1000	2000	1500	1350	1600	1600	1400

\*各蛍光体は微量のClを含むものである。

【0046】表1から明らかなように、電場発光蛍光体中の微粒子成分の比率を低減した実施例1～6では、電場発光素子の輝度寿命が比較例1（従来品）に比べて大幅に向上していることが分かる。

【0047】比較例2

上記した比較例1において、硫化亜鉛粉末を含むスラリーに添加する結晶成長剤（融剤）を臭化物とする以外は、比較例1と同様にして、電場発光蛍光体（ZnS:Cu）を作製した。このZnS:Cu蛍光体は325メッシュで篩い分けしたものである。なお、このZnS:Cu蛍光体には融剤として用いた臭素が微量含まれる。

【0048】このようにして得たZnS:Cu蛍光体の粒度分布を比較例1と同様にして測定した。この粒度分布から求めた50%D値は26.2 $\mu\text{m}$ であった。さらに、粒子径3.9 $\mu\text{m}$ 以上7.8 $\mu\text{m}$ 未満の成分の比率を求めた。その結果を電場発光素子の輝度寿命と併せて表2に示す。なお、電場発光素子の輝度寿命は実施例1と同様にして測定したものである。

※【0049】実施例6～9

比較例2と同様にして作製した電場発光蛍光体（ZnS:Cu）を325メッシュで篩い分けし、50%D値が24.3 $\mu\text{m}$ 、24.5 $\mu\text{m}$ 、23.1 $\mu\text{m}$ の蛍光体粉末をそれぞれ得た後、これら各蛍光体粉末を635メッシュの篩で再篩いし、これら635メッシュの篩の上部に残った蛍光体粉末を、それぞれ本発明の電場発光蛍光体（ZnS:Cu）として得た。

【0050】このようにして得た各ZnS:Cu蛍光体の粒度分布を比較例1と同様にして測定した。各粒度分布から求めた50%D値は、それぞれ27.3 $\mu\text{m}$ 、28.1 $\mu\text{m}$ 、29.2 $\mu\text{m}$ であった。さらに、粒子径3.9 $\mu\text{m}$ 以上7.8 $\mu\text{m}$ 未満の成分の比率をそれぞれ求めた。それらの結果を電場発光素子の輝度寿命と併せて表2に示す。なお、各電場発光素子の輝度寿命は実施例1と同様にして測定したものである。

【0051】

【表2】

	蛍光体	平均粒子径 50%D値 ( $\mu\text{m}$ )	粒子径3.9～7.8 $\mu\text{m}$ の粒子比率 (%)	素子寿命時間 (hr)
比較例2	ZnS:Cu	26.2	0.8	1100
実施例7	ZnS:Cu	27.3	0.5	1200
実施例8	ZnS:Cu	28.1	0.2	1300
実施例9	ZnS:Cu	29.2	0.3	1350

\*各蛍光体は微量のBrを含むものである。

【0052】比較例3

上記した比較例1において、硫化亜鉛粉末を含むスラリー



ーに添加する結晶成長剤（融剤）をヨウ化物とする以外は、比較例 1 と同様にして、電場発光蛍光体（ZnS：Cu）を作製した。この ZnS：Cu 蛍光体は 325 メッシュで篩い分けしたものである。なお、この ZnS：Cu 蛍光体には融剤として用いたヨウ素が微量含まれる。

【0053】このようにして得た ZnS：Cu 蛍光体の粒度分布を比較例 1 と同様にして測定した。この粒度分布から求めた 50% D 値は 25.0  $\mu\text{m}$  であった。さらに、粒子径 3.9  $\mu\text{m}$  以上 7.8  $\mu\text{m}$  未満の成分の比率を求めた。その結果を電場発光素子の輝度寿命と併せて表 3 に示す。なお、電場発光素子の輝度寿命は実施例 1 と同様にして測定したものである。

【0054】実施例 10～12

比較例 3 と同様にして作製した電場発光蛍光体（Zn \*

	蛍光体	平均粒子径 50% D 値 ( $\mu\text{m}$ )	粒子径 3.9～7.8 $\mu\text{m}$ の粒子比率 (%)	素子寿命時間 (hr)
比較例 3	ZnS:Cu	25.0	0.8	1050
実施例 10	ZnS:Cu	27.1	0.3	1080
実施例 11	ZnS:Cu	28.1	0.4	1100
実施例 12	ZnS:Cu	29.3	0.5	1120

\* 各蛍光体は微量の I を含むものである。

【0057】比較例 4

上記した比較例 1 において、硫化亜鉛粉末を含むスラリーに添加する付活剤原料として、硫酸銅に加えて炭酸マンガンを使用する以外は、比較例 1 と同様にして、電場発光蛍光体（ZnS：Cu，Mn）を作製した。この ZnS：Cu，Mn 蛍光体は 325 メッシュで篩い分けしたものである。

【0058】このようにして得た ZnS：Cu，Mn 蛍光体の粒度分布を比較例 1 と同様にして測定した。この粒度分布から求めた 50% D 値は 24.3  $\mu\text{m}$  であった。さらに、粒子径 3.9  $\mu\text{m}$  以上 7.8  $\mu\text{m}$  未満の成分の比率を求めた。その結果を電場発光素子の輝度寿命と併せて表 4 に示す。なお、電場発光素子の輝度寿命は実施例 1 と同様にして測定したものである。

【0059】実施例 13～15

比較例 4 と同様にして作製した電場発光蛍光体（Zn ※

	蛍光体	平均粒子径 50% D 値 ( $\mu\text{m}$ )	粒子径 3.9～7.8 $\mu\text{m}$ の粒子比率 (%)	素子寿命時間 (hr)
比較例 4	ZnS:Cu,Mn	24.3	0.8	1130
実施例 13	ZnS:Cu,Mn	25.1	0.5	1140
実施例 14	ZnS:Cu,Mn	26.3	0.3	1150
実施例 15	ZnS:Cu,Mn	27.3	0.4	1180

【0062】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、粒子径が 3.9  $\mu\text{m}$  以上 7.8  $\mu\text{m}$  未満という微粒子成分の比率を低減しているため、高寿命の電場発光蛍光体を提供することができる。そして、このような高寿命電場発光蛍光体を用いた電場発光素子によれば、ディスプレイデバイスなどに求められる寿命特性を満足させることが可能

\* S：Cu）を 325 メッシュで篩い分けした後、各蛍光体粉末を 635 メッシュの篩で再篩いし、これら 635 メッシュの篩の上部に残った蛍光体粉末を、それぞれ本発明の電場発光蛍光体（ZnS：Cu）として得た。

【0055】このようにして得た各 ZnS：Cu 蛍光体の粒度分布を比較例 1 と同様にして測定した。各粒度分布から求めた 50% D 値は、それぞれ 27.1  $\mu\text{m}$ 、28.1  $\mu\text{m}$ 、29.3  $\mu\text{m}$  であった。さらに、粒子径 3.9  $\mu\text{m}$  以上 7.8  $\mu\text{m}$  未満の成分の比率をそれぞれ求めた。それらの結果を電場発光素子の輝度寿命と併せて表 3 に示す。なお、各電場発光素子の輝度寿命は実施例 1 と同様にして測定したものである。

【0056】

【表 3】

※ S：Cu，Mn）を 325 メッシュで篩い分けした後、各蛍光体粉末を 635 メッシュの篩で再篩いし、これら 635 メッシュの篩の上部に残った蛍光体粉末を、それぞれ本発明の電場発光蛍光体（ZnS：Cu，Mn）として得た。

【0060】このようにして得た各 ZnS：Cu，Mn 蛍光体の粒度分布を比較例 1 と同様にして測定した。各粒度分布から求めた 50% D 値は、それぞれ 25.1  $\mu\text{m}$ 、26.3  $\mu\text{m}$ 、27.3  $\mu\text{m}$  であった。さらに、粒子径 3.9  $\mu\text{m}$  以上 7.8  $\mu\text{m}$  未満の成分の比率をそれぞれ求めた。それらの結果を電場発光素子の輝度寿命と併せて表 4 に示す。なお、各電場発光素子の輝度寿命は実施例 1 と同様にして測定したものである。

【0061】

【表 4】

となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の一実施形態による電場発光素子の要部構造を示す断面図である。

【図 2】 本発明の他の実施形態による電場発光素子の要部構造を示す断面図である。

【図 3】 本発明の実施例 1 による電場発光蛍光体（Z

n S : C u) の粒度分布を比較例 1 による電場発光蛍光体 (Z n S : C u) と比較して示す図である。

【符号の説明】

1、1 1 ……電場発光素子

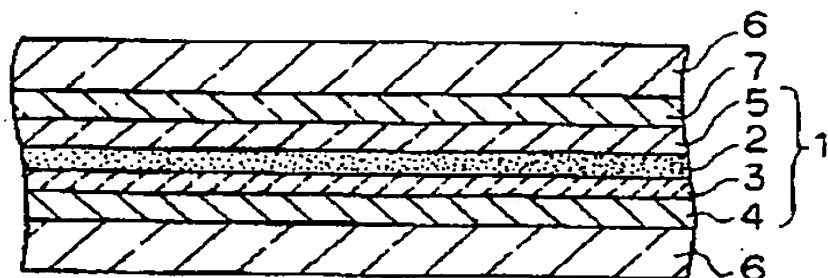
2、1 2 ……発光層

3、1 3 ……反射絶縁層

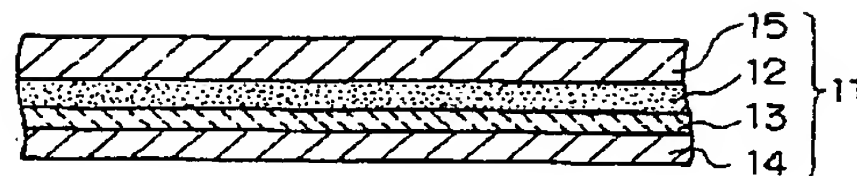
4、1 4 ……背面電極層

5、1 5 ……透明電極層

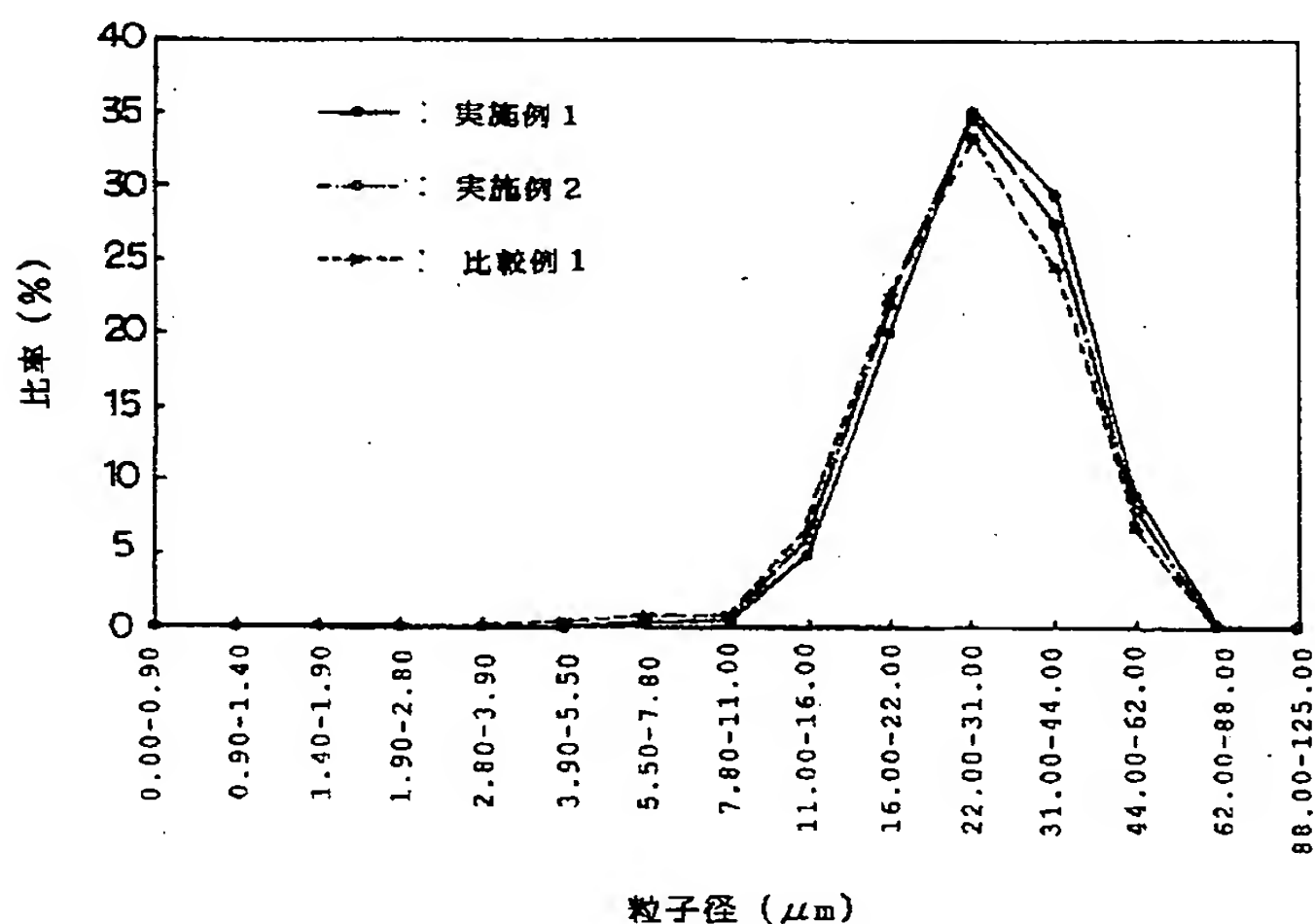
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H 0 5 B 33/28

識別記号

F I

H 0 5 B 33/28

テ-マ-コ-ト (参考)

(72) 発明者 及川 充広

神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 石井 努

神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

F タ-ム (参考) 3K007 AB00 AB04 AB13 CA06 CB01

DA04 DA05 DB02 DC01 DC02  
DC05 EC01

4H001 CA02 CF01 XA16 XA30 YA25  
YA29